

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-104970

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl. C23C 8/16
C21D 1/06
C21D 1/74
C22C 14/00
C22F 1/18
C23C 8/80

(21)Application number : 06-240242

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 04.10.1994

(72)Inventor : OGAWA ATSUSHI
OUCHI CHIAKI

(54) METHOD OF SURFACE HARDENING TREATMENT FOR TITANIUM MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a thick surface hardened layer without causing surface roughness by subjecting a titanium material to heating treatment at a prescribed temp. in an atmosphere under specified gaseous CO₂ partial pressure and thereafter subjecting the same to heating treatment at a high temp. in an inert gas.

CONSTITUTION: A titanium material is heated to a prescribed heating temp., preferably, to $\geq 700^{\circ}$ C in an atmosphere in which gaseous CO₂ partial pressure is regulated to $\geq 1/20$ atmospheric pressure or in an atmosphere in which CO₂ partial pressure is regulated to $\geq 1/20$ atmospheric pressure, and the balance is inert gas or gaseous N₂, or a gaseous mixture thereof. Thus, O and C are infiltrated into the titanium material to harden the surface. After that, the titanium material is furthermore subjected to heating treatment at the same heating temp. or above in an inert gas or in a vacuum. Thus, the infiltrated O and C are diffused to the inside to form a thick hardened layer small in surface roughness. In the case of an (α+β) type or β type titanium alloy material, the hardness of the base material can be increased by executing age hardening treatment after the same two stage heating treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2943626

[Date of registration] 25.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 25.06.2005

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-104970

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 8/16				
C 2 1 D 1/06	Z			
1/74	Z			
C 2 2 C 14/00	Z			
C 2 2 F 1/18	H			
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-240242

(22)出願日 平成6年(1994)10月4日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 小川 厚

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 大内 千秋

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 チタン材の表面硬化処理方法

(57)【要約】

【構成】チタン材をCO₂ガス分圧が1/20気圧以上の雰囲気、またはCO₂ガス分圧が1/20気圧以上で残部が不活性ガスもしくは窒素ガスもしくはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で所定の加熱温度に加熱してその表面を硬化させ、その後不活性ガス中または真空中において前記加熱温度以上の温度でさらに加熱処理する。

【効果】表面の荒れを伴うことなく、簡便に、厚い表面硬化層が得られるチタン材の表面硬化処理方法、およびこれに加えてさらに母材の硬度も高くすることができるチタン材の表面硬化処理方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン材をCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上の雰囲気、またはCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上で残部が不活性ガスもしくは窒素ガスもしくはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で所定の加熱温度に加熱してその表面を硬化させ、その後不活性ガス中または真空中において前記加熱温度以上の温度でさらに加熱処理することを特徴とするチタン材の表面硬化処理方法。

【請求項2】 (α+β)型またはβ型チタン合金材をCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上の雰囲気、またはCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上で残部が不活性ガスもしくは窒素ガスもしくはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で所定の加熱温度に加熱してその表面を硬化させ、その後不活性ガス中または真空中において前記加熱温度以上の温度でさらに加熱処理し、次いで時効硬化処理を施すことを特徴とするチタン材の表面硬化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はチタン材の表面硬化処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】 チタン材に適用されている表面硬化処理方法には、TiNコーティング等のイオンプレーティング法（特公平2-9104号公報）、あるいは真空加熱炉を用いた窒素ガスによる高圧窒化処理法（特開昭61-69956号公報）などがある。これら従来方法の共通した欠点として（1）バッチ処理方法に限定される、

（2）設備費が高価なうえに工数がかかり、コスト高になる、（3）処理時間が長い割りに表面からの硬化層の厚さが小さい、などが挙げられる。

【0003】 また硬質Crメッキ法などの適用も考えられるが、これをチタン材料に適用した場合には硬化層が薄く、耐久性や安定性に問題を有している。近年、上記の問題を解決すべく、種々の表面硬化処理方法が提案されているが、いまだ十分な効果が得られていないのが現状である。

【0004】 例えば、特開昭61-69956号公報には、H₂、-O₂、-N₂、雰囲気中でチタン材を加熱することにより表面硬化層を得る方法が提案されている。しかし、この方法では、鉄鋼材料への浸炭処理方法（特開昭63-72821号公報参照）をチタン材に適用する場合と同様、チタン中に水素が含有されてしまい、後工程の脱水素が必要となるという欠点を有している。

【0005】 一方、本出願人は、さきにチタン材をCO₂ ガスを含む雰囲気中で加熱処理することにより、微小ビッカース硬さ500HV以上の厚さが5μm以上で、しかも最大表面粗さR_{max} 5~10μm以下の表面硬化層を形成するチタン材の表面硬化処理方法について出願している（特開平5-9703号公報）。

【0006】 しかしながら、特開平5-9703号公報

に記載された方法では、酸化・浸炭により硬化層が厚くなるとともに表面粗さが大きくなるという現象が同時におこるため、その適用には限界がある。また、刃物等、表面硬化層の硬さと厚さのみならず、下地の硬さが大きいことが不可欠な製品もあり、母材の高硬度化も求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は第1に表面の荒れを伴うことなく、簡便に、厚い表面硬化層が得られるチタン材の表面硬化処理方法を提供することにある、第2に、さらに母材の硬度も高くすることができるチタン材の表面硬化処理方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 この発明は、上記課題を解決するために、第1に、チタン材をCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上の雰囲気、またはCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上で残部が不活性ガスもしくは窒素ガスもしくはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で所定の加熱温度に加熱してその表面を硬化させ、その後不活性ガス中または真空中において前記加熱温度以上の温度でさらに加熱処理することを特徴とするチタン材の表面硬化処理方法を提供する。

【0009】 第2に、(α+β)型またはβ型チタン合金材をCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上の雰囲気、またはCO₂ ガス分圧が1/20気圧以上で残部が不活性ガスもしくは窒素ガスもしくはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で所定の加熱温度に加熱してその表面を硬化させ、その後不活性ガス中または真空中において前記加熱温度以上の温度でさらに加熱処理し、次いで時効硬化処理を施すことを特徴とするチタン材の表面硬化処理方法を提供する。

【0010】 本発明者らは、上記課題を解決すべく種々検討を重ねた結果、特定のCO₂ ガス分圧で加熱することによりチタン材表層に酸素および炭素原子を侵入させた後、不活性ガスまたは真空中において加熱処理することにより、侵入した酸素および炭素が内部に拡散され、これによって表面粗度が小さく厚い硬化層が形成されることを見出した。また、チタン材として(α+β)型またはβ型チタン合金を用いる場合には、不活性ガスまたは真空中での加熱処理は溶体化処理を兼ねることができ、その加熱処理の後、時効処理すれば、表面粗度が小さく厚い表面硬化層が形成され、しかも母材の硬度が上昇することを見出した。

【0011】 上記構成を有する本発明は、本発明者らのこのような知見に基づいて完成されたものである。なお、以下の説明において、上述の特定のCO₂ ガス分圧で加熱することによりチタン材表層に酸素および炭素原子を侵入させる処理を「表面硬化加熱処理」と記載し、その後の不活性ガス中または真空中における加熱処理を

「拡散加熱処理」と記載する。

【0012】次に、この発明の根拠となった実験について説明する。A1:4.48重量%、V:2.98重量%、Mo:1.89重量%、Fe:1.99重量%、O:0.113重量%、C:0.01重量%、N:0.007重量%、H:0.0048重量%を含有する β 変態点が905℃の($\alpha+\beta$)型チタン合金板(厚さ12.5mm)を、CO₂ガス分圧が0.2気圧、アルゴンガスが0.8気圧の混合ガス雰囲気中において700~950℃で2時間表面硬化加熱処理を行い表面を硬化させた。この表面硬化加熱処理後、表層部の硬さ分布および平均表面粗さRaを測定した。図1は微小ビッカース硬さ600HV以上の硬化層厚さと平均表面粗さRaとの関係を示す図である。なお、図中には表面硬化加熱処理の際の加熱温度を示す。図1に示すように、このような処理のみでは処理温度が高くなるほど表面硬化層厚さは大きくなるものの、表面粗さが大きくなるという欠点があることが理解される。そこで、上記ガス雰囲気中において700~900℃で2時間加熱して表面を硬化させたチタン材に対して、アルゴンガス雰囲気中にて800℃で3時間加熱するという条件の拡散加熱処理を行った。その後チタン材表層の硬さ分布および平均表面粗さRaを同様に測定した。図2は拡散加熱処理を行った後の微小ビッカース硬さ600HV以上の表面硬化層厚さと平均表面粗さRaとの関係を示す図である。なお、図2には比較のため図1に示した関係を併せて表示した。図2から、表面硬化加熱処理の後、その温度以上の温度で拡散加熱処理を施すことにより、表面粗さを劣化させることなく表面硬化層厚さを大きくすることが可能であることが導かれる。

【0013】次に、この発明における各要件の限定理由について説明する。まず、表面硬化加熱処理に用いるCO₂ガス分圧を1/20気圧以上とする。CO₂ガスはチタン材の表面で還元され酸素、炭素源となり、この酸素、炭素がチタン材表面に侵入することにより表面硬化層が形成されるが、CO₂ガス分圧が1/20気圧未満では十分な表面硬化層が得られないか、または硬化処理に要する時間が長時間化して現実的ではない。

【0014】また、表面硬化加熱処理に引き続いて行われる拡散加熱処理は、表面硬化加熱処理の温度以上の温度で行う。この温度が表面硬化加熱処理温度よりも低いと拡散が十分でなく、上述した表面粗さを劣化させずに表面硬化層厚さを大きくするという効果が得られない。

【0015】特に、チタン材が($\alpha+\beta$)型または β 型チタン合金である場合には、この拡散加熱処理が溶体化処理を兼ねることができ、その温度を表面硬化加熱処理の温度以上とすることにより、その後の時効硬化処理によって母材の硬度をより高めることが可能である。この場合、拡散加熱処理後の冷却速度は時効硬化が得られるに十分大きい速度とする必要がある。具体的な下限冷却

速度は、合金の β 相の安定度によって異なり、($\alpha+\beta$)型チタン合金、 β リッチ($\alpha+\beta$)型チタン合金、 β 型チタン合金と、 β 相の安定度が大きくなるに従って小さくなる。すなわち、好ましい冷却速度は、上記各合金について、それぞれ10℃/秒、1℃/秒、0.1℃/秒以上である。

【0016】なお、表面硬化加熱処理の際の温度は、チタン材とCO₂ガスとを活性化し、これらの間の反応を促進するために十分な値に設定すればよく、特に限定されるものではないが、効率的に表面硬化層を形成する観点からは、700℃以上であることが好ましい。

【0017】また、表面硬化加熱処理および拡散加熱処理に際しては、気密性の高い一般の熱処理炉(ピット炉や管状炉)、または鋼の浸炭や窒化処理に用いられている工業炉を利用することができるが、これらに限定されず種々の炉を使用することができる。なお、本発明におけるチタン材は、純チタン、各種チタン合金、各種チタン基金属間化合物を総称するものである。

【0018】

20 【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1)工業用純チタン(JIS2種)をCO₂ガスとアルゴンガスとの混合ガス(CO₂ガス分圧0.2気圧、アルゴンガス分圧0.8気圧)中において800℃で3時間の表面硬化加熱処理を行い、引き続き真空中(真空度 1×10^{-4} Torr)において850℃で3時間の拡散加熱処理を行い、表面硬化層の硬さ分布を測定した。その結果を図3に示す。比較のため、800℃および850℃において3時間の表面硬化加熱処理のみを行ったものについても同様に硬さ分布を測定した。その結果も併せて図3に示す。

30 【0019】図3に示すように、800℃での表面硬化加熱処理のみを行ったチタン材の表面硬化層厚さ(微小ビッカース硬さ500HV以上の厚さ)が約20 μ mであるのに対し、800℃での表面硬化加熱処理の後に拡散加熱処理を行った本発明例のものはその厚さが約35 μ mとなり、15 μ m程度大きくなることが確認された。

40 【0020】また、上記拡散加熱処理を行った試料、ならびに800℃および850℃で表面硬化加熱処理のみを行った上記2つの比較例の試料について表面粗度を測定した。その結果、これら試料の平均粗さ(Ra)は、それぞれ0.40、0.45、0.65 μ mとなり、拡散加熱処理を行ったものは表面粗度が小さくなっていることが確認された。

50 【0021】(実施例2)A1:4.56重量%、V:3.11重量%、Mo:2.08重量%、Fe:2.01重量%、O:0.083重量%、C:0.009重量%、N:0.006重量%、H:0.0040重量%を含有する β 変態点が895℃の($\alpha+\beta$)型チタン合金板(厚さ12.5mm)を、CO₂ガス分圧が0.1気

庄、アルゴンガスが0.9気圧の混合ガス雰囲気中において800℃で1時間の表面硬化加熱処理を行った。その後、アルゴンガス中において750～925℃の各温度にて溶体化処理を兼ねた拡散加熱処理を行い、5℃/秒で室温まで冷却し、引き続き510℃において1時間の時効処理を行った。これら試料について、表層部および板厚中央部の微小ビッカース硬さを測定した。また、*

*上記拡散加熱処理を行わなかったものについても同様に微小ビッカース硬さを測定した。表1にこの際の微小ビッカース硬さ600Hv以上の表層部厚さおよび板厚中央部の微小ビッカース硬さを示す。

【0022】

【表1】

	拡散加熱 処理温度	600Hv以上の 硬化層の厚さ(μm)	板厚中心(母材)の 微小ビッカース硬さ
比較例	真空焼鈍	18	318
	750℃	18	308
	775℃	20	322
本発明例	800℃	30	351
	825℃	36	355
	850℃	45	365
	875℃	58	372
	900℃	69	375
	925℃	75	371

【0023】表1に示すように、溶体化処理を兼ねた拡散加熱処理の温度が表面硬化加熱処理温度未満では、拡散加熱処理による表面硬化層厚さの増大がもたらされないばかりでなく、時効処理による母材の硬さ上昇も生じないのに対し、拡散加熱処理の温度が表面硬化加熱処理温度以上の場合には、表面硬化層の厚さが増大すると共に母材の硬さが上昇することが確認された。

【0024】(実施例3) Al:2.98重量%、V:15.0重量%、Sn:3.12重量%、Cr:2.89重量%、O:0.083重量%、C:0.008重量%、N:0.011重量%、H:0.0061重量%を含有するβ変態点が745℃のβ型チタン合金板(厚さ10.5mm)をCO₂ガス30%含有するCO₂ガスと窒素ガスとの混合ガス中において820℃で3時間の表面硬化加熱処理を行い、そのまま炉内を真空脱気し、3時間の真空焼鈍(溶体化処理を兼ねた拡散加熱処理に対応)を行った。その後室温まで1℃/秒で冷却し、次いで510℃にて14時間の時効処理を施した。この試料の表層部の硬さ分布および母材の硬さを測定した。比較のために、時効処理を行わない試料、ならびに真空焼鈍および時効処理のいずれも行わない試料についても同様に硬さを測定した。その結果を図4に示す。

【0025】図4に示すように、溶体化処理を兼ねた拡

散加熱処理に対応する真空焼鈍を行うことにより、より厚い表面硬化層を得ることができ、さらに、時効処理を行うことにより、母材の硬度を著しく上昇させることが可能であることが確認された。

【0026】

【発明の効果】この発明によれば、表面の荒れを伴うことなく、簡便に、厚い表面硬化層が得られるチタン材の表面硬化処理方法、およびこれに加えてさらに母材の硬度も高くすることができるチタン材の表面硬化処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

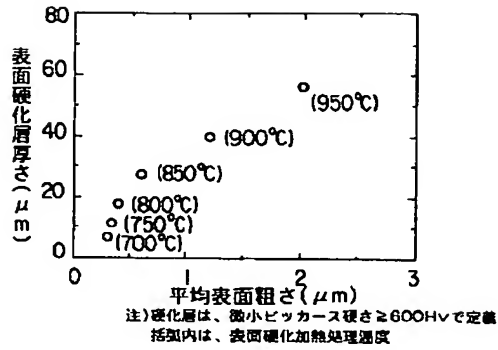
【図1】表面硬化加熱処理を行ったチタン材の微小ビッカース硬さ600Hv以上の表面硬化層の厚さと平均表面粗さRaとの関係を示す図。

【図2】表面硬化加熱処理および拡散加熱処理を行ったチタン材の微小ビッカース硬さ600Hv以上の表面硬化層の厚さと平均表面粗さRaとの関係を示す図。

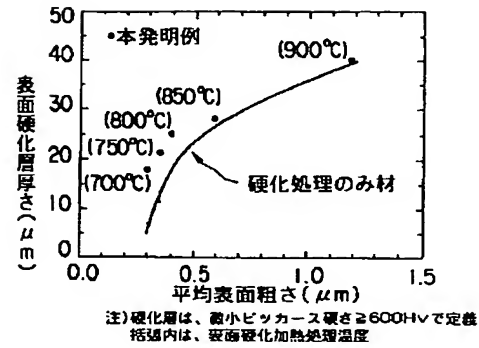
【図3】この発明の実施例において表面硬化加熱処理および拡散加熱処理を行った純チタン材表層部の硬度分布を示す図。

【図4】表面硬化加熱処理、拡散加熱処理および時効処理を行ったβ型チタン合金材の表層部および母材の硬度分布を示す図。

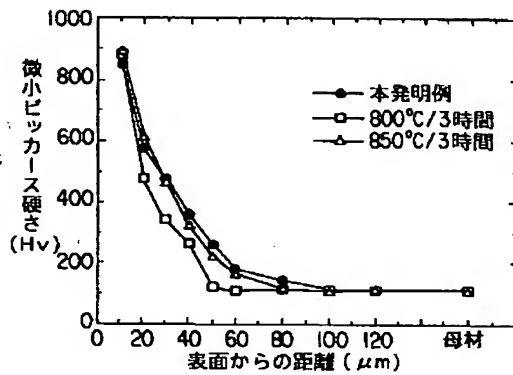
【図1】



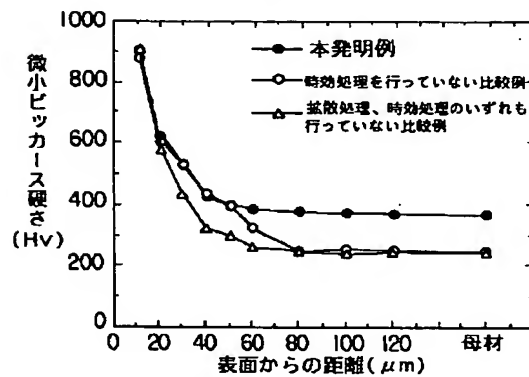
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 2 3 C 8/80

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所